

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-140636

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.Cl. B01J 21/06  
 B01J 27/24  
 B01J 35/02  
 B01J 37/02  
 C23C 14/08

(21)Application number : 10-319550

(71)Applicant : SHARP CORP  
 OSAKA PREFECTURE

(22)Date of filing : 10.11.1998

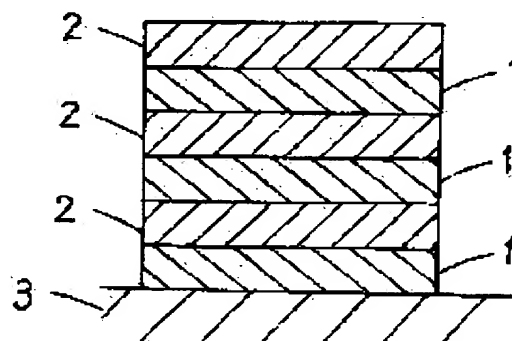
(72)Inventor : MATSUOKA NORIHIRO  
 OGAWA SOICHI  
 YOTSUYA TAKASHI  
 NOSAKA TOSHINORI

## (54) FORMATION OF PHOTO-CATALYST BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To demonstrate photo-catalytic activity by irradiating a visible ray.

SOLUTION: When a trivalent element is doped into a titanium oxide, adsorption of a visible ray increase to obtain activity by the visible ray. Thereupon a high active photo-catalyst body is obtained by alternatively laminating a doped layer 1, in which the trivalent element is doped into the titanium oxide, and an undoped layer 2, in which the element is not doped on a substrate 3, by using a spatter method.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-140636

(P2000-140636A)

(43) 公開日 平成12年 5 月23日 (2000. 5. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 G 0 6 9
27/24		27/24	M 4 K 0 2 9
35/02		35/02	J
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 P
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	E
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-319550

(22) 出願日 平成10年11月10日 (1998. 11. 10)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71) 出願人 000205627

大阪府

大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号

(72) 発明者 松岡 憲弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74) 代理人 100077780

弁理士 大島 泰甫 (外2名)

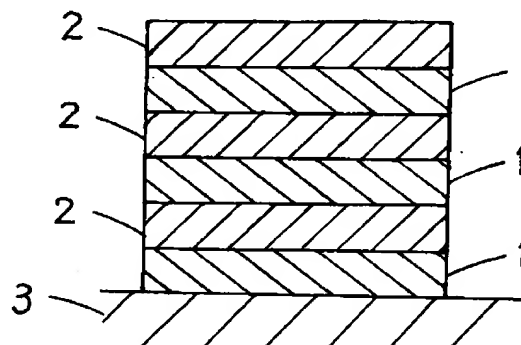
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒体の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 可視光の照射で光触媒活性を発揮させる。

【解決手段】 酸化チタンに3価の元素をドーピングすると、可視光の吸収量が多くなり、可視光で活性が得られる。そこで、スパッタ法を用いて基板3上に、酸化チタンに3価の元素をドーピングしたドーブ層1と前記元素をドーピングしていない酸化チタンの無ドーブ層2とを交互に積層して、高活性な光触媒体とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンに3価の元素をドーピングすることを特徴とする光触媒体の形成方法。

【請求項2】 3価の元素をドーピングしたドーパ光触媒層と前記元素をドーピングしていない無ドーパ光触媒層とを交互に積層して、光触媒膜を形成することを特徴とする請求項1記載の光触媒体の形成方法。

【請求項3】 3価の元素として、窒素、アルミニウム、ホウ素のうちいずれか1つを用いることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒体の形成方法。

【請求項4】 ターゲットに酸化チタンを用い、窒素を含むガス中でスパッタリングを行い、窒素ドーパ光触媒層を形成することを特徴とする請求項1または2記載の光触媒体の形成方法。

【請求項5】 ターゲットにチタンを用い、窒素および酸素を含むガス中でスパッタリングを行い、窒素ドーパ光触媒層を形成することを特徴とする請求項1または2記載の光触媒体の形成方法。

【請求項6】 光触媒膜を窒素プラズマ処理して、窒素をドーピングすることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒体の形成方法。

【請求項7】 酸化チタン粉を窒素プラズマ処理して、窒素をドーピングし、この酸化チタン粉をバインダーにより基板上に固定することを特徴とする請求項1または2記載の光触媒体の形成方法。

【請求項8】 3価の元素がドーピングされた酸化チタンの光触媒膜からなることを特徴とする光触媒体。

【請求項9】 光触媒膜は、窒素、アルミニウム、ホウ素のうちいずれか1つの元素をドーピングしたドーパ光触媒層と前記元素をドーピングしていない無ドーパ光触媒層とが交互に積層されてなることを特徴とする請求項8記載の光触媒体。

【請求項10】 各光触媒層の厚さが0.02~1.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項9記載の光触媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光の照射により光触媒活性が得られる光触媒体およびその形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光触媒にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、光励起により伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起により生じた電子の持つ強い還元力や正孔の持つ強い酸化力により光触媒は、有機物の分解・浄化、水の分解、窒素酸化物の除去、二酸化炭素の分解・固定化などへの利用が検討されており、抗菌・浄化の分野では一部で実用化が進められている。

【0003】光触媒として最も代表的な材料は酸化チタンである。酸化チタンは、高活性であると同時に化学的

な安定性に優れ、光触媒としての活性は半永久的に持続する。また、人体に無害、資源として豊富、安価という特徴を有する。

【0004】n型半導体の一種である酸化チタンを触媒として活性化させるためには、バンドギャップを超える光エネルギーを照射する必要がある。酸化チタンの各種結晶構造のうち、大きな活性が得られるのはアナターゼ型結晶であり、バンドギャップは約3.2 eVである。したがって、活性を得るためには、380 nm以下の紫外光を照射する必要がある。例えば、酸化チタン光触媒を用いた空気清浄機には、空気中のタバコ等による臭気成分を脱臭するために、紫外光を照射するブラックライトや殺菌灯が組み込まれている。

【0005】また、白色蛍光灯、昼光色蛍光灯、太陽光等の自然光を酸化チタンに照射しても、微量の紫外線によって僅かながら活性を得ることが可能であるので、抗菌・防汚の分野で徐々に実用化が進んでいる。また、NOxの浄化対策としても検討が進められている。

【0006】そして、エネルギー問題の対応策の1つとして、水を光触媒で分解して水素と酸素を得る方法や、地球温暖化対策として、光触媒で二酸化炭素をアルコール等に変換する方法等も研究されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】光触媒は、難分解の化学物質を分解できる強い酸化、還元力を持つが、その分解速度は小さいという欠点がある。また、酸化チタンを活性にするためには紫外領域の光を照射する必要がある。一般的にブラックライト、殺菌用の紫外線ランプ等の特殊な光源が用いられている。太陽光、蛍光灯など汎用光源を励起光源として用いた場合、ごく僅かに含まれる紫外光のみを利用することになり、活性が小さく、エネルギー効率が悪いという欠点がある。

【0008】このような酸化チタンの欠点を解消すべく、可視光で光触媒活性を得るため、1970年代より各種検討が行われた。酸化チタン以外の可視光を吸収する材料として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdS、CdSe、GaP等が検討されたが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は活性がほとんど得られず、CdS、CdSe、GaPは初期的に活性が得られても安定性が悪いため、経時的な活性の低下、水への溶解の問題がある。また、ニオブ酸カリウム系の複合酸化物を用いる方法が検討されているが、可視光による活性はわずかで、実用化されていない。

【0009】さらに、酸化チタンへ各種材料をドーピングする検討も行われたが、ドーピングを行うと可視光の吸収は得られるが、触媒活性が消失するという問題がある。ドーピングによって活性が消失することなく、可視光で活性を得る方法として、特開平9-262482号公報に開示されているイオン注入法によるドーピングが目ざされている。これは、酸化チタンへ特定の金属イオンを打ち込むことによってなされるものであり、酸化チ

タンの活性を損なうことなく、可視光を吸収して可視光での活性が得られる。

【0010】しかし、この方法はイオン注入法によるため、大面積の基板上に形成された光触媒体に対して連続的に処理するには適していない。そのため、量産性に乏しく、実用化が困難である。

【0011】本発明は、上記に鑑み、可視光で活性が得られる光触媒体を提供するとともに、量産化が可能な形成方法で提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による課題解決手段は、ドーピング材料として窒素、アルミニウム、ホウ素といった3価の元素を用い、これを酸化チタンにドーピングして、光触媒とするものである。一般的に、酸化チタンに他元素をドーピングすると、添加する量が少量でも活性が消失することが知られている。本発明者らは、各種元素のドーピングを検討した結果、上記の3価の元素をドーピングすると、活性が消失しないことを見いだした。これにより、ドーピングを行わない酸化チタンよりも長波長の光を吸収することが可能となり、可視光での活性を得ることができる。

【0013】特に、3価の元素として窒素を用いると、可視光吸収量が多くなり、可視光照射による光触媒活性を得ることができる。また、ドーピング材料に窒素ガスを利用することができるので、ガスを供給さえすればよく、容易にかつ安価に製造できるという利点がある。

【0014】そして、窒素をドーピングしたドーブ光触媒層（ドーブ層）とドーピングしていない無ドーブ光触媒層（無ドーブ層）を交互に積層して、光触媒膜を形成することにより、窒素をドーピングした光触媒のみの場合に比べて、光触媒活性を大きくすることができる。

【0015】このドーブ層と無ドーブ層を積層することで活性が増加する理由については未だ明らかではないが、次のメカニズムが考えられる。3価の元素である窒素は、他の価数の元素に比べるとドーピングしても活性を損ないにくい。しかし、窒素ドーピング量を多くすると活性が減少する傾向がある。したがって、ドーブ層における窒素が、光照射によって生成する電子と正孔が再結合する際のキラーセンターとなり、活性種である電子と正孔のライフタイムが短くなると考えられる。しかし、無ドーブ層とドーブ層を積層している場合、ドーブ層から無ドーブ層に電子、正孔が拡散移動する。無ドーブ層では不純物がないため、電子と正孔が再結合しにくく、ライフタイムがより長くなる。このため積層した構造の光触媒においては、活性種である電子、正孔の濃度が高くなり、高活性になるものと思われる。

【0016】ここで、活性を大きくするためには、ドーブ層／無ドーブ層の積層構造における各層の膜厚を適当な範囲にする必要があり、活性とコストの両方を考慮すると、0.02～1.0 $\mu\text{m}$ に限定することが望まし

い。すなわち、層の厚みが厚くなると、活性が小さくなる。一方、層の厚みが薄すぎても活性が小さくなる。

【0017】また、コストの観点から考えると、膜厚を厚くするのが望ましい。酸化チタン光触媒では、膜厚が約1 $\mu\text{m}$ になるまでは膜厚が増加するにつれて、ほぼ比例的に活性が大きくなる。したがって、単位面積当たりの触媒活性を大きくするためには、光触媒全体の膜厚を厚くする必要がある。ところが、各層を薄くすると、ある一定の膜厚を得るのに必要な層数が多くなり、成膜時のガスの切り替えの回数が多くなって手数がかかり、製造コストが高くなるという欠点がある。したがって、膜厚を上記の範囲にすることにより、活性とコストを両立させることができる。

【0018】このような積層構造における膜厚が厚くなると活性が減少する原因は、明らかとなっていないが、以下のメカニズムが考えられる。ドーブ層で生成した電子、正孔は、無ドーブ層までである一定の距離のドーブ層を通過することになる。このドーブ層を電子、正孔が通過する過程で、窒素がキラーセンターとなって、電子、正孔が消失しやすい。ドーブ層の膜厚が厚い場合、無ドーブ層まで電子、正孔が移動しなければならない距離が大きくなる。このため、ドーブ層が厚くなると電子、正孔の寿命が短くなり、活性種の量が減少する。

【0019】また、無ドーブ層では、ドーブ層に比べて電子、正孔が長寿命であるが、無ドーブ層での電子、正孔の移動距離が長くなると、再結合によって消失する割合が増加する。したがって、無ドーブ層を厚くし過ぎると、ドーブ層で生成した電子、正孔を無ドーブ層を經由して効率よく膜表面に移動させることができなくなるため、活性が低下する。

【0020】一方、積層構造における膜厚を薄くし過ぎた場合に、活性が減少する原因は明らかとなっていないが、以下の原因が考えられる。各層の界面で結晶状態が完全には連続しておらず、電子、正孔の移動が若干妨げられる。このため、各層における膜厚を薄くすると、トータルの膜厚を厚くするためには層数を増やす必要があり、界面でのロスが増加し、活性が減少するということが考えられる。また、別の原因として、次の点が考えられる。膜厚が極端に薄い場合、膜の結晶状態が不完全になり易く、結晶欠陥の多い膜となる。このため、活性種である電子、正孔の再結合が生じ易く、活性が小さくなるということが考えられる。

【0021】上記の窒素がドーピングされた光触媒体の形成方法としては、スパッタ法を用いる。例えば、酸化チタンをスパッタリングのターゲット材料として用い、窒素ガスパラズマまたは窒素と不活性ガスの混合ガスパラズマにより、ドーブ層の成膜を行う。ドーピング材料は、固まってある一定サイズの粒子になると電子、正孔が再結合するキラーセンターとなりやすい。したがって、できるだけ原子レベルで高分散化しているのが望ま

しい。本スパッタ法により、窒素を高分散化したドーブ層を容易に得ることができる。

【0022】この方法では、大型のスパッタリング装置を使用するので、大きな面積の基板上に容易に成膜することができる。なお、酸化チタン膜にイオン注入法を用いて窒素をドーピングすることによっても、同様に窒素を高分散した酸化チタン膜を得ることができる。ただし、イオン注入装置は高価であり、また大面積の基板を処理するには適しておらず、スパッタ法を用いる場合に比べて、量産性、量産コストの点で劣る。

【0023】また、金属チタンをスパッタリングのターゲット材料として用い、窒素と酸素の混合ガスプラズマまたは窒素と酸素と不活性ガスとの混合ガスプラズマにより、ドーブ層の成膜を行うことによっても、同様に窒素を高分散したドーブ層を容易に得ることができる。そして、金属チタンをターゲット材料として用いているため、ターゲット中へ窒素がドーピングされにくく、形成されるドーブ層においてドーピング量のばらつきが生じにくい。また、金属チタンターゲットは酸化チタンターゲットに比べて、割れにくく、熱伝導性が高い。このため、スパッタリング時にターゲット表面がプラズマに晒されて温度が高くなっても、熱膨張によるクラックが発生しにくい。したがって、酸化チタンターゲットを用いる場合に比べてメンテナンスが容易で、成膜時のパワーを大きくしてもクラックによる問題が発生しにくいという利点がある。

【0024】他の光触媒体の形成方法としては、酸化チタンの光触媒膜を窒素ガスプラズマに晒すことによって、ドーブ層を形成するものである。酸化チタンを窒素ガスプラズマで処理し窒素ドーブを行った場合、膜表面は窒素ドーブ量が多く、膜の内部に向かうにつれて、窒素ドーブ量が少なくなる。このため、窒素の高ドーブ層とほとんどドーブされていない層が積層された状態になり、スパッタ法で形成した積層構造に近い膜が容易に得られる。

【0025】また、酸化チタン粉に対しても、同様のプラズマ処理を行うことにより、表面で窒素濃度が高く、内部で窒素濃度が低い粒子が形成され、微視的にみると積層化された構造に近い形態になる。このような粒子をシリカ、アルミナ、フッ素樹脂、シリコン樹脂などのバインダーと混合し、基板上に固定することにより、光触媒膜が形成される。このように、窒素ドーブされた酸化チタン粉を用い、光触媒膜を形成すると、膜状の酸化チタンに窒素プラズマ処理した場合に比べて次の利点がある。膜状になっている酸化チタンを窒素プラズマ処理した場合、膜表面近傍のみが窒素ドーピングされる。このため、窒素ドーピングによって可視光吸収が得られるのは、膜表面の極薄い部分のみであり、膜全体で可視光が吸収される量は少ない。膜全体で可視光吸収量を増加させるためには、薄い酸化チタン層を形成し、窒素プラ

ズマ処理を行った後、再度酸化チタン層を形成し、窒素プラズマ処理を行うという操作を繰り返し、多層構造にする必要がある。ところが、表面が窒素ドーブされた微細な酸化チタン粉をバインダーで膜状化した場合、膜の内部全体に窒素ドーピングされた酸化チタン粉が分布することになり、容易かつ安価に可視光吸収量の多い光触媒膜を得ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態に係る光触媒体を図1に示す。これは、酸化チタンに3価の元素をドーピングしたドーブ光触媒層（ドーブ層）1と前記元素をドーピングしていない酸化チタンの無ドーブ光触媒層（無ドーブ層）2とを交互に積層することにより、光触媒膜を成すものである。この膜が基板3上に形成されて光触媒体となり、その強い酸化、還元力を利用して、抗菌、脱臭、浄化などの用途に供される。

【0027】ここで、酸化チタンに対してドーピングしても活性を低下させず、かつ可視光を吸収して、活性を発揮させることができる3価の元素としては、窒素、アルミニウム、ホウ素があげられる。

【0028】そして、酸化チタン光触媒の活性は、膜厚が約1 $\mu\text{m}$ まではほぼ比例的に大きくなることから、各層の膜厚を1.0 $\mu\text{m}$ 以下にすれば、光触媒の機能を発揮させることができる。しかし、膜厚を厚くし過ぎると、ドーピングされた元素が内部まで入り込みにくくなり、ドーブ量が低下して、高活性が得られなくなる。そこで、十分な活性を得るためには、各層の膜厚として1.0 $\mu\text{m}$ 以下にすることが適している。

【0029】また、光触媒の機能を十分に発揮させるためには、光触媒全体の膜厚を厚くする方がよい。ところが、各層の膜厚を薄くし過ぎると、必要な膜厚を得るのに層数が多くなり、それぞれの層を形成するための段取りに時間がかかり、製造コストが上昇してしまう。そこで、活性とコストの両方の観点から見ると、膜厚の下限として0.02 $\mu\text{m}$ にすることが適している。

【0030】このように、酸化チタンに3価の元素をドーピングした光触媒にすると、本来の活性を損なうことなく、可視光吸収量を多くすることができ、可視光照射によって光触媒活性が得られる。特に、ドーブ層と無ドーブ層とを積層した光触媒では、ドーブ層のみの場合に比べて活性を大きくすることが可能である。なお、ドーブ層単独からなる光触媒であっても、十分実用に耐える活性が得られるとともに、可視光の照射によっても活性が得られる。

【0031】次に、上記の積層構造の光触媒をスパッタ法によって形成する方法を説明する。成膜装置としてマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットに酸化チタンあるいは金属チタンを用いる。まず、ガラス、表面を酸化したアルミニウム、あるいはポリエステル、ポリエチレン等の耐熱性フィルムといった基板を真空室内の保

持体に固定し、真空室内を真空排気する。基板を所定温度に加熱後、導入ガスとしての窒素を含むガスを導入する。ターゲットに酸化チタンを用いる場合、混入ガスとしては、窒素ガス単独とする。また、ターゲットに金属チタンを用いる場合、混入ガスとしては、窒素ガスと酸素ガスとの混合ガスとする。そして、ターゲットに高周波電圧あるいは直流電圧を印加し、基板上に酸化チタンの成膜を行う。このとき、窒素が酸化チタンにドーピングされ、ドーブ層が形成される。

【0032】続いて、混入ガスをアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスに変えて、同様にスパッタリングを行う。すると、ドーブ層の上に、窒素がドーピングされていない酸化チタンのみからなる無ドーブ層が形成される。これを交互に複数回繰り返して、ドーブ層と無ドーブ層とが交互に積層された所定の膜厚を有する光触媒膜を形成する。

【0033】なお、窒素をドーピングする代わりに、他の3価の元素であるアルミニウムあるいはホウ素をドーピングする場合は、これらの粉末状酸化物を用いてターゲットとともに基板上にスパッタリングする。このとき、混入ガスとして、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いる。これにより、アルミニウムあるいはホウ素がドーピングされた酸化チタンの光触媒が得られる。

【0034】また、他の形成方法について説明する。すなわち、スパッタ法に代わり、プラズマ処理装置を用いて、粉末あるいは膜状の酸化チタンを窒素ガスプラズマで処理して、窒素をドーピングする。膜状の酸化チタン\*

\*では、そのまま光触媒膜として利用できる。一方、酸化チタン粉では、そのままでは利用しにくいので、シリカ、アルミナ、フッ素樹脂、シリコン樹脂などのバインダーと混合し、基板上に固定して、光触媒膜を形成する。あるいは、酸化チタン粉を塩酸や硝酸などの強酸の溶媒中に均一に分散させてスラリー状にし、これを基板上に塗布して乾燥させ、500℃以上に加熱する、いわゆるゾルゲル法により光触媒膜を形成する。

【0035】そして、上記のように形成した光触媒膜の上に、窒素をドーピングしていない酸化チタン膜を形成したり、あるいは窒素をドーピングしていない酸化チタン粉を用いてゾルゲル法により光触媒膜を形成することにより、積層構造の光触媒としてもよい。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

【0037】(実施例1) 成膜装置としてRFマグネトロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%以上の酸化チタンを用いた。90mmφのターゲット材料の上に、酸化アルミ( $Al_2O_3$ )粉末をプレス成形によって固めた10mmφ、厚さ7mmの円柱状タブレットを4個設置し、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、表1の条件①で表面が平滑なバリウム硼珪酸系の無アルカリガラスの基板上に成膜を行って、アルミドーブ酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.6μmになるように成膜時間を調節した。

【0038】

【表1】

項目	条件①	条件②	条件③
成膜装置	RFマグネトロンスパッタ装置	RFマグネトロンスパッタ装置	DCマグネトロンスパッタ装置
ターゲット材料	$TiO_2$	$TiO_2$	Ti
ターゲット電力	400W	400W	200W
バックラップ真空度	$6 \times 10^{-6}$ Torr以下	$6 \times 10^{-6}$ Torr以下	$6 \times 10^{-6}$ Torr以下
成膜時の総ガス圧	150mTorr	80mTorr	10mTorr
成膜時のAr分圧(%)	88	0	0
成膜時の $O_2$ 分圧(%)	12	0	45
成膜時の $N_2$ 分圧(%)	0	100	55
基板温度	300℃	300℃	300℃
基板寸法	6cm×3cm(18cm <sup>2</sup> )	6cm×3cm(18cm <sup>2</sup> )	6cm×3cm(18cm <sup>2</sup> )

【0039】(実施例2) 成膜装置としてRFマグネトロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%以上の酸化チタンを用いた。ターゲット材料の上に、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )粉末をプレス成形によって固めた10mmφ、厚さ7mmの円柱状タブレットを4個設置し、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、表1の条件①で基板上に成膜を行って、ホウ素ドーブ酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.6μmになるように成膜時間を調節した。

【0040】(実施例3) 成膜装置としてRFマグネトロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%※50

40※%以上の酸化チタンを用いた。導入ガスとして窒素ガスを用い、表1の条件②で基板上に成膜を行って、窒素ドーブ酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.6μmになるように成膜時間を調節した。

【0041】(実施例4) 成膜装置としてDCマグネトロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%以上のチタンを用いた。導入ガスとしてアルゴンと窒素の混合ガスを用い、表1の条件③で基板上に成膜を行って、窒素ドーブ酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.6μmになるように成膜時間を調節した。

【0042】(実施例5) 実施例3と同様の条件で、膜

厚が0.4  $\mu\text{m}$ になるよう窒素ドーパ酸化チタン膜を形成した。次に、アルゴンと酸素との窒素を含まない導入ガスに切り替えて、表1の条件①で窒素ドーパ酸化チタン膜の上に、無ドーパ酸化チタン膜を0.2  $\mu\text{m}$ の膜厚に成膜して、2層構造とした。

【0043】(実施例6) 実施例3と同様の条件で、窒素ドーパ酸化チタン膜を0.1  $\mu\text{m}$ に成膜後、この上に表1の条件①で無ドーパ酸化チタン膜を0.1  $\mu\text{m}$ に成膜した。同様の操作を更に2回繰り返して、図1に示すような窒素ドーパ酸化チタン膜と無ドーパ酸化チタン膜が交互に積層された、全部で6層からなる光触媒膜を形成した。

【0044】(実施例7) 実施例3と同様の条件で、窒素ドーパ酸化チタン膜を0.033  $\mu\text{m}$ に成膜後、この上に表1の条件①で無ドーパ酸化チタン膜を0.033  $\mu\text{m}$ に成膜した。同様の操作を更に8回繰り返して、窒素ドーパ酸化チタン膜と無ドーパ酸化チタン膜が交互に積層された、全部で18層からなる光触媒膜を形成した。

【0045】(実施例8) 石英製直径8 cmの皿に粒径約7 nmの酸化チタン粉(石原産業製、ST-01)を0.5 g入れて、ガラス棒で粉を押し固めた。次に、酸化チタン粉が入った皿を円筒形プラズマ処理装置に入れ、真空排気後窒素ガスを導入し、内部のガス圧が0.5 Torrになるように調整した。そして、400 WのRFパワーを印加し、窒素プラズマを内部に発生させて、窒素プラズマ処理を行った。60分間処理後、一旦RFパワーを止め、真空室から酸化チタン粉が入った皿を取り出し、粉をガラス棒で撹拌した後、再度ガラス棒で押し固め、円筒形プラズマ処理装置内に設置した。装置内部の真空引きを行い、1回目と同様窒素プラズマ処理を60分間行った。

【0046】2回目の処理終了後、更に2回、酸化チタン粉の撹拌、窒素プラズマ処理を繰り返し、窒素プラズマ処理された酸化チタン粉0.5 gを作製した。

【0047】(比較例1) 成膜装置としてRFマグネトロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%以上の酸化チタンを用いた。導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、表1の条件①で基板の上に成膜を行い、無ドーパ酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.6  $\mu\text{m}$ になるように成膜時間を調節した。

【0048】(比較例2) 成膜装置としてRFマグネトロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%以上の酸化チタンを用いた。ターゲット材料の上に、2~6 mmの破碎状クロムを4個設置し、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、表1の条件①で基板上に成膜を行い、クロムドーパ酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.6  $\mu\text{m}$ になるように成膜時間を調節した。

【0049】(比較例3) 成膜装置としてRFマグネ

トロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%以上の酸化チタンを用いた。ターゲット材料の上に、直径0.5 mm長さ6 cmのバナジウム線を1本設置し、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、表1の条件①で基板上に成膜を行い、バナジウムドーパ酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.6  $\mu\text{m}$ になるように成膜時間を調節した。

【0050】(比較例4) 石原産業製の酸化チタン粉(ST-01)0.5 gを比較例4として、そのまま使用した。

【0051】実施例1~8および比較例1~4で得た光触媒体サンプルを5リットルの容器に別個に入れ、悪臭物質の1つであるアセトアルデヒドを100 ppmの濃度となるよう注入した。次に、6 Wのブラックライトを用い、サンプル表面に紫外線を照射し、アセトアルデヒド濃度が1 ppmまで減少する時間を測定した。なお、粉状の試料である実施例8および比較例4のサンプルは、各0.5 gを8.4 cm×5.4 cm、深さ1.2 cmの皿に入れ、他のサンプルと同様に評価を行った。結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

サンプル	アセトアルデヒド分解時間(h r)
実施例1	1.5
実施例2	1.5
実施例3	15.0
実施例4	15.0
実施例5	2.7
実施例6	1.9
実施例7	4.0
実施例8	1.1
比較例1	1.8
比較例2	200.0以上
比較例3	200.0以上
比較例4	1.0

【0053】表2に示すように、アルミニウムをドーピングした酸化チタン膜(実施例1)およびホウ素をドーピングした酸化チタン膜(実施例2)は、無ドーパ酸化チタン膜(比較例1)よりもアセトアルデヒドの分解時間が短くなっており、高い活性を有している。また、窒素をドーピングした酸化チタン膜(実施例3, 4)は、無ドーパ酸化チタン膜に比べ小さいながら活性を有している。

【0054】一方、クロムをドーピングした酸化チタン膜(比較例2)およびバナジウムをドーピングした酸化チタン膜(比較例3)はほとんど活性がなく、クロムおよびバナジウムをドーピングすることによって活性が消失している。

【0055】したがって、ドーピングしても活性が消失

しなかったアルミニウム、ホウ素、窒素は、いずれも3価の元素であり、酸化チタンの活性を損なわないためには3価の元素が有効であることを示している。また、アルミニウム、ホウ素をドーピングすることによって活性が増加しており、適当な条件で成膜することにより、活性を増加させる効果がある。

【0056】また、窒素ドーピング層の上に無ドーピング層を形成した2層構造の実施例5のサンプルは、窒素ドーピング層のみの実施例4のサンプルと比べて、活性が大きく増加している。さらに、窒素ドーピング層と無ドーピング層を交互に成膜し、6層とした実施例6のサンプルは、2層構造の実施例5のサンプルよりも各層の膜厚が薄くなった結果、光触媒活性が増加しており、無ドーピング酸化チタンである比較例1のサンプルとほぼ同じ光触媒活性となった。

【0057】窒素ドーピング層および無ドーピング層の厚みを実施例6よりも薄くし層数を増やした実施例7のサンプルは、窒素ドーピング層のみの実施例3、4のサンプルよりも活性が大きくなっているが、層数が6層で各層の厚みが0.1 $\mu$ mの実施例6のサンプルよりも活性が小さい。したがって、各層を薄くして層数を増加させた場合、活性が減少することを示している。

【0058】酸化チタン粉を窒素プラズマ処理し、窒素ドーピングした実施例8のサンプルは、無ドーピング酸化チタン粉である比較例4のサンプルとほぼ同じ光触媒活性を示しており、窒素ドーピングによる活性の低下はほとんどない。

【0059】次に、励起光源として6W昼光色蛍光灯を用い、これを照射して同様の方法でアセトアルデヒドの分解速度を測定した。結果を表3に示す。

【0060】

【表3】

サンプル	アセトアルデヒド分解時間(h r)
実施例6	20.0
実施例8	7.0
比較例1	75.0
比較例2	200.0以上
比較例3	200.0以上
比較例4	15.0

【0061】無ドーピング酸化チタン膜のみの比較例1のサンプルでは、アセトアルデヒド分解に75時間と長時間を要したのに対し、窒素ドーピング層と無ドーピング層を交互に積層し、6層とした実施例6のサンプルは、20時間と1/3以下の時間で分解することができた。一方、クロムおよびバナジウムをドーピングした比較例2、3のサンプルは、ほとんど活性がなかった。

【0062】また、粉末光触媒で比較すると、比較例4の無ドーピング酸化チタン粉では、アセトアルデヒドの分解に15時間かかったのに対し、実施例8の窒素ドーピング

を行った酸化チタン粉では、7時間と半分以下の時間でアセトアルデヒドを分解することができた。

【0063】以上の結果から、窒素をドーピングした酸化チタンは、酸化チタンのみからなる光触媒に比べて、より長波長の光で活性化することが可能であり、特に無ドーピング酸化チタンと積層構造にすることにより、高活性にすることができる。

【0064】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で上記実施形態に多くの修正および変更を加え得ることは勿論である。

【0065】

【発明の効果】以上の説明から明らかな通り、本発明によると、酸化チタンに3価の元素をドーピングすることによって、活性を損なうことなく、高活性化、可視光活性を得ることができる。特に、窒素ドーピングを行うことによって、可視光吸収量を多くでき、可視光照射による光触媒活性を得ることができる。

【0066】さらに、ドーピング層と無ドーピング層とを交互に積層することにより、活性を大きく増加させることができる。このとき、各層の厚みを0.02~1.0 $\mu$ mにすることによって、製造コストを増大させることなく、効率よく高活性な光触媒を形成できる。

【0067】また、このドーピングにスパッタ法を用いることにより、容易かつ安価にドーピング層を形成することができる。そして、スパッタリングの際に、ターゲット材料はチタン、酸化チタンのいずれでも使用可能であるが、チタンを使用すると、一定のドーピング量を安定して得られるとともに、成膜時に高い電力をかけてもクラックが入りにくいという利点があり、高品質な光触媒を得ることができる。しかも、大面積の基板に対してドーピングが可能となるので、量産化を図れ、製造コストを低減できる。

【0068】特に、窒素ドーピングは、膜状あるいは粉末状の酸化チタンに対して窒素プラズマ処理することによって行うことも可能であり、容易かつ安価に光触媒を製造することができる。

【0069】このように、3価の元素、特に窒素をドーピングした酸化チタンでは、太陽光、蛍光灯等の自然光に微量に含まれる紫外光だけでなく、これらの自然光のうち可視光領域の光も触媒活性のエネルギー源として利用できるため、自然光で高い光触媒活性を得ることができる。したがって、従来活性化のために必要とされてきた特殊な光源を用いる必要がなくなり、低コストで高効率に脱臭、抗菌、NO<sub>x</sub>やCO<sub>2</sub>の除去などを実現することができる光触媒を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る積層構造の光触媒の断面図

【符号の説明】

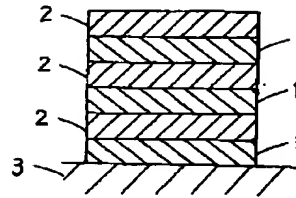
1 ドーピング



2 無ドーブ層

3. 基板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 倉一

大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所 内

(72)発明者 四谷 任

大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所 内

(72)発明者 野坂 俊紀

大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所 内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B

BA48A BC16A BC16B BC16C

BD03A BD03B BD03C BD06A

BD06B BD06C CA13 CA20

DA05 EA01X EA01Y EA08

FA01 FB02

4K029 AA04 AA22 BA03 BA33 BA48

BC00 BD00 CA05 DC05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**